

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296094

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C08L 55/02

C08L 51/00

(21)Application number : 08-109184

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 30.04.1996

(72)Inventor : GOTO AKIKO

ISHIGA SHIGETO

KASHIWAGI HIROKI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

0. 20 < グラフト共重合体Aから成るゴム質混合物 < 0. 50
グラフト共重合体A及びBから成るゴム質混合物

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition having well-balanced impact strength and processability and excellent chemical resistance and appearance by compounding two kinds of specified graft copolymers in amounts of a specified ratio and molding the obtained material.

0. 05 < グラフト共重合体A及びBから成るゴム質混合物 < 0. 50
グラフト共重合体A+グラフト共重合体B

SOLUTION: Production of a graft copolymer A: 100 pts.wt. diene rubbery polymer latex having a wt.-average particle diameter of 0.10 to 0.65µm is emulsion-polymerized with 40 to 450 pts.wt. monomer mixture comprising 40 to 80wt.% aromatic vinyl monomer, 20 to 60wt.%

vinyl cyanide monomer and 0 to 20wt.% another vinyl monomer copolymerizable with them. Production of a graft copolymer B: 100 pts.wt. acrylic rubbery polymer (obtained by emulsion-polymerizing an ester compound obtained from a 2-12C monohydric alcohol and acrylic acid, a copolymerizable vinyl monomer and a polyfunctional vinyl monomer) is emulsion-polymerized with 40 to 450 pts.wt. above-described monomer mixture.

These two copolymers are compounded together in proportions which satisfy formulae I and II.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] About graft copolymer A and graft copolymer B, it is a bottom type [several 1].

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

...式(1)

[Equation 2]

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A+グラフト共重合体B}} < 0.50$$

グラフト共重合体A+グラフト共重合体B

...式(2)

The thermoplastics constituent characterized by coming to contain at a ***** rate.

Graft-copolymer A: The graft copolymer with which weighted mean particle diameter carried out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible - the 450 weight sections, and was obtained under existence of the diene system gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) which is 0.10-0.65 micrometers.

Graft copolymer B : under existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl

monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, And it is the graft copolymer which was made to carry out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible - the 450 weight sections, and was obtained. 70 - 99.995 % of the weight of ester compounds of the monohydric alcohol and the acrylic acid these whose acrylic gum polymers are 2-12 carbon numbers, It is obtained by carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture of 0 - 30 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and 0.005 - 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers. The graft copolymer with which the insoluble matter when giving this graft polymer to an ordinary temperature methyl-ethyl-ketone (MEK) extract fills a bottom type.

[Equation 3]

$$10 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式 (3)}$$

In addition, x ; Weight y of a graft copolymer constituent sample ; Weight R of the ordinary temperature MEK insoluble matter among x ; Acrylic gum polymer molar fraction in graft copolymer B [claim 2] It is a bottom type [several 4] about graft copolymer A, graft copolymer B, and Copolymer C.

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad \dots \text{式 (1)}$$

[Equation 5]

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB} + \text{共重合体C}} < 0.50 \quad \dots \text{式 (4)}$$

The thermoplastics constituent characterized by coming to contain at a ***** rate.

Graft-copolymer A: The graft copolymer with which weighted mean particle diameter carried out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of

40 – 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 – 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 – 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible – the 450 weight sections, and was obtained under existence of the diene system gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) which is 0.10–0.65 micrometers.

Graft copolymer B : under existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) 40 – 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 – 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, And it is the graft copolymer which was made to carry out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of 0 – 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible – the 450 weight sections, and was obtained. 70 – 99.995 % of the weight of ester compounds of the monohydric alcohol and the acrylic acid these whose acrylic gum polymers are 2–12 carbon numbers, It is obtained by carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture of 0 – 30 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and 0.005 – 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers. The graft copolymer with which the insoluble matter when giving this graft polymer to an ordinary temperature methyl-ethyl-ketone (MEK) extract fills a bottom type.

[Equation 6]

$$100 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式 (3)}$$

In addition, x ; Weight y of a graft copolymer constituent sample ; Weight R of the ordinary temperature MEK insoluble matter among x ; The acrylic gum polymer molar-fraction copolymer C in graft-copolymer B: Copolymer with which the aromatic series vinyl monomer carried out the polymerization of the monomer mixture which consists of 0 – 20 % of the weight of other vinyl monomers which a vinylcyanide monomer copolymerizes [20 – 60 % of the weight and] 40 to 80% of the weight, and was obtained.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has the shock resistance and chemical resistance which become a detail from two sorts of graft copolymers, or two sorts of specific specific graft copolymers and a specific specific copolymer, good fabrication nature, and a good appearance about a thermoplastics constituent, and relates to a thermoplastics constituent useful also although itself blends this with other resin and it is not only used as a shock-proof resin ingredient, but builds a shock-proof resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Graft copolymerization is a well-known thing as one of the approaches which obtains shock-proof resin, and the graft copolymerization resin constituent manufactured by carrying out the polymerization of the monomer (for example, styrene + acrylonitrile) which should give a resinic body polymer to the bottom of existence of a gum polymer (for example, conjugated diene polymer) latex is used as shock-proof resin. Among these, the graft copolymer which consists of polybutadiene / styrene / acrylonitrile is prominent as ABS plastics. However, it was that in which properties, such as chemical resistance -- a crack will occur and the phenomenon which it fractures in being remarkable will be observed if a specific chemical is contacted according to stress loaded condition in ABS plastics -- are inferior, for example.

[0003] The approach to which the blending ratio of coal of the acrylonitrile component in ABS plastics is made to increase in order to obtain the resin which was excellent in these properties the approach (JP,54-40258,B --) of mixing acrylic rubber / styrene / acrylonitrile (ASA resin) with (for example, refer to JP,47-5594,A) and ABS plastics Refer to JP,63-28460,B, the approach (refer to JP,63-22222,B) of adding an acrylic ester system polymer to ABS plastics, The approach (refer to JP,57-22064,B and JP,2-175745,A) of mixing two sorts of specific graft copolymers etc. is learned.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although it could say that these techniques were significant as what gives appropriate solution, it was not yet enough. Among these approaches, a front namely, by three approaches The poor surface

appearance said to the surface state of an injection-molding object as a defect phenomenon, for example, the flow mark. Moreover, an exfoliation phenomenon may be observed and a poor appearance, such as a die band, may be observed on the front face of an extrusion-molding object. The approach of chemical resistance which poses a big problem on use and mixes two sorts of last specific graft copolymers is inadequate, and it had become a use top problem too in the field for which chemical resistance is needed more.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned trouble should be solved, the thermoplastics constituent which consists of two sorts of graft copolymers, or two sorts of specific specific graft copolymers and a specific specific copolymer finds out having the outstanding chemical resistance which was not obtained in the conventional constituent, shock resistance, fabrication nature, and an appearance, and this invention persons reach this invention, as a result of repeating research wholeheartedly. That is, this invention is a bottom type [0006] about graft copolymer A and graft copolymer B.

[Equation 7]

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90$$

...式(1)

[0007]

[Equation 8]

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A+グラフト共重合体B}} < 0.50$$

...式(2)

[0008] It is the thermoplastics constituent characterized by coming to contain at a ***** rate.

Graft-copolymer A: The graft copolymer with which weighted mean particle diameter carried out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which

these and copolymerization are possible – the 450 weight sections, and was obtained under existence of the diene system gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) which is 0.10–0.65 micrometers.

[0009] Graft copolymer B : under existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) 40 – 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 – 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, And it is the graft copolymer which was made to carry out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of 0 – 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible – the 450 weight sections, and was obtained. 70 – 99.995 % of the weight of ester compounds of the monohydric alcohol and the acrylic acid these whose acrylic gum polymers are 2–12 carbon numbers, It is obtained by carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture of 0 – 30 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and 0.005 – 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers. The graft copolymer with which the insoluble matter when giving this graft polymer to an ordinary temperature methyl-ethyl-ketone (MEK) extract fills a bottom type.

[0010]

[Equation 9]

$$100 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式 (3)}$$

[0011]

In addition, x ; Weight y of a graft copolymer constituent sample ; Weight R of the ordinary temperature MEK insoluble matter among x ; The acrylic gum polymer molar fraction and this invention in graft copolymer B are a bottom type [0012] about graft copolymer A, graft copolymer B, and Copolymer C.

[Equation 10]

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad \dots \text{式 (1)}$$

[0013]

[Equation 11]

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びB}}{\text{グラフト共重合体A及びB} + \text{共重合体C}} < 0.50$$

グラフト共重合体A及びB + 共重合体C

・・・式(4)

[0014] It is the thermoplastics constituent characterized by coming to contain at a ***** rate.

Graft-copolymer A: The graft copolymer with which weighted mean particle diameter carried out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible - the 450 weight sections, and was obtained under existence of the diene system gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) which is 0.10-0.65 micrometers.

[0015] Graft copolymer B : under existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, And it is the graft copolymer which was made to carry out the emulsion polymerization of the monomer mixture 40 which consists of 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible - the 450 weight sections, and was obtained. 70 - 99.995 % of the weight of ester compounds of the monohydric alcohol and the acrylic acid these whose acrylic gum polymers are 2-12 carbon numbers, It is obtained by carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture of 0 - 30 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and 0.005 - 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers. The graft copolymer with which the insoluble matter when giving this graft polymer to an ordinary temperature methyl-ethyl-ketone (MEK) extract fills a bottom type.

[0016]

[Equation 12]

$$10 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式(3)}$$

[0017]

In addition, x ; Weight y of a graft copolymer constituent sample ; Weight R of the

ordinary temperature MEK insoluble matter among x ; The acrylic gum polymer molar-fraction copolymer C in graft-copolymer B: Copolymer with which the aromatic series vinyl monomer carried out the polymerization of the monomer mixture which consists of 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers which a vinylcyanide monomer copolymerizes [20 - 60 % of the weight and] 40 to 80% of the weight, and was obtained.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The thermoplastics constituent by this invention blends the thing which blended specific graft copolymer A and graft copolymer B, or the further specific copolymer C.

[0019] I Although all the monomers that should serve as a "branch" do not combine with the gum polymer which is a "trunk" and do not necessarily serve as a "branch" as a usual state of a graft copolymer (1) general explanation graft copolymer, coexistence of the polymer of the monomer origin for "branches" with which the "graft copolymer" as used in the field of this invention does not serve as such a "branch" according to the place used commonly is permitted.

[0020] 1) The emulsification graft polymerization of the graft copolymers A and B in gum polymer this invention may be carried out to the bottom of existence of the below-mentioned gum polymer latex in the monomer mixture which should serve as a "branch." As for the gum polymer which is the "trunk" of a graft copolymer, a thing with the glass transition temperature lower than ordinary temperature is applicable. Such a gum polymer can be conventionally manufactured by the well-known emulsion-polymerization method.

[0021] 2) The graft polymerization reaction of the graft copolymer by graft polymerization this invention may be carried out by the emulsion-polymerization method under existence of the latex of the below-mentioned rubber polymer in an aromatic series vinyl monomer, a vinylcyanide monomer, and other vinyl monomer mixture that can be copolymerized. Graft copolymerization conditions do not differ on the place and the essential target which are commonly used by manufacture of ABS plastics, as long as this invention predetermined requirements are satisfied. Moreover, the graft copolymerization conditions of graft copolymers A and B do not need to be the same, and can choose the optimal conditions respectively.

[0022] Graft copolymerization is performed to the bottom of existence of a polymerization initiator. as an initiator (or catalyst) which can be used, there are azo catalysts, such as hydronalium peroxidation alkyls, such as peroxide catalyzers, such as persalt catalysts, such as peroxy-acid catalysts, such as persulfuric acid, a

peracetic acid, and a fault phthalic acid, and potassium persulfate, a hydrogen peroxide, a benzoyl peroxide, peroxidation KURORU benzoyl, peroxidation naphthyl, an acetyl peroxide, benzoyl-peroxide acetyl, and peroxidation lauryl, and hydronalium peroxidation t-butyl, and azobisisobutyronitril, and these are independent -- it is -- it can be used by two or more sorts of mixing. These can also be used as a redox catalyst combining a reducing agent.

[0023] Graft copolymerization can be performed to the bottom of existence of a chain transfer agent. Although there is especially no limit as a chain transfer agent used by this invention, terpinolenes, such as n octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, and t-dodecyl mercaptan, or an alpha-methyl-styrene linear dimer is used, for example. The range of 55-75 degree-C** of 50-85 degrees C is preferably suitable for the polymerization temperature conditions in graft copolymerization. In the case of less than 50 degrees C, a polymerization reaction rate is small, and it is not practical, and since the yield of a congelation or an affix increases at once and the decline in polymerization yield and the debasement of a final product are caused when exceeding 85 degrees C on the other hand, it is not desirable. Other graft copolymerization conditions do not differ on the place and the essential target which are commonly used by manufacture of ABS plastics. The monomer for graft copolymerization may introduce the whole quantity into a polymerization system at a stretch, and may introduce it gradually. Moreover, the temperature under polymerization can also be changed with time.

[0024] (2) Graft copolymer A in graft copolymer A this invention Weighted mean particle diameter 0.10-0.65 micrometers under existence of the diene system gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) which is 0.15-0.45 micrometers preferably Preferably 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers 45 - 80 % of the weight, They are the monomer mixture 40 which consists of 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of other desirable vinyl monomers in which 20 - 55 % of the weight and these, and copolymerization are possible - the 450 weight sections, and the graft copolymer which was made to carry out the emulsion polymerization of the 200 - 450 weight section preferably, and was obtained.

[0025] The gum polymer which becomes the "trunk" of graft copolymer A is a diene system gum polymer. Specifically, the copolymer which contains the homopolymer and such conjugated diene of the diene of 4-5 carbon numbers, 1 [for example,], three butadienes, an isoprene, or a chloroprene 50% of the weight or more is typical. a copolymer -- a random copolymer and a block copolymer -- you may be any. As a

monomer which can be used in order to carry out copolymerization to conjugated diene, especially a butadiene, vinylcyanide system monomers, such as acrylic monomers, such as aromatic series vinyl system monomers, such as styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene, an acrylic acid, a methacrylic acid and its methyl, ethyl, propyl, and n-butyl ester, AKURIRO nit nil, and a methacrylonitrile, etc. are mentioned.

[0026] Since will become that in which the shock resistance of the resin finally obtained was remarkably inferior if too smaller than the range which the mean particle diameter to be used described above, fabrication nature will also run short, and an appearance will worsen if too conversely large, only shock-proof low resin is obtained, and destabilization of a latex is caused in the case of emulsification graft polymerization and problems, such as an increment in the amount of scales under polymerization, arise, this gum polymer is not desirable.

[0027] the latex of such a gum polymer -- a predetermined monomer thru/or its mixture -- the inside of an aquosity medium -- one time -- or it can manufacture by carrying out an emulsion polymerization gradually. Although the gum polymer of the above-mentioned range has comparatively large particle diameter, the thing which could choose manufacture conditions, could obtain the thing of direct large particle diameter, manufactured the diene system gum polymer latex of small particle diameter, and obtained by performing actuation of particle-size hypertrophy is sufficient as this. Particle-size hypertrophy can add a mineral acid, an organic acid, etc. to the approach and latex which are remelted once it freezes a well-known approach, for example, a latex, and can be performed by the approach of reducing pH of a latex temporarily, the method of applying shearing force to a latex, etc. (refer to JP,54-133588,A and JP,59-202211,A).

[0028] Since adjustment of particle diameter is easy for the approach of adding phosphoric acid or an acetic anhydride to a latex especially, it is desirable. The particle diameter of a rubber polymer does not necessarily need to be monophasic, and may be multiphasic, i.e., various particle size, mixture.

[0029] The mean particle diameter of the diene system gum polymer latex in this invention is measured by "N4S" by the U.S. coal tar company. Styrene and side-chain or (reaching) nuclear substitution styrene (substituent, low-grade alkyl group, lower alkoxy group, trifluoromethyl radical, halogen atom, in addition to this), for example, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, nuclear halogenation styrene, alpha-, or beta-vinyl naphthalene etc. is mentioned to the aromatic series vinyl monomer which constitutes the monomer mixture with which

graft copolymer A is presented.

[0030] These may be used together by the inside of a group, or between groups, and even if the class of monomer used for graft copolymer A and graft copolymer B (and the copolymer C) mentioned later is the same, they may differ. There are acrylonitrile, a methacrylonitrile, alpha-chloro acrylonitrile, etc. in the vinylcyanide monomer used for graft copolymer A. These may be one sort or two sorts or more of mixture.

[0031] A monomer may carry out little concomitant use of other monomers in which these and copolymerization are possible, unless the meaning of this invention is spoiled. As such a monomer, ester with the alkanol of the range of 1-10 especially methyl acrylate and methyl methacrylate, a diene monomer, a divinylbenzene, alkylene (Pori) GURIKORUJI (meta) acrylate, etc. mention, and an acrylic acid thru/or a methacrylic acid, and a carbon number are *****.

[0032] If, namely, it becomes less than the range which the vinylcyanide monomer described above than the range which the aromatic series vinyl monomer described above in such monomer mixture, chemical resistance will fall, and if it is fewer than the range which the aromatic series vinyl monomer described above conversely, namely, increases more than the range which the vinylcyanide monomer described above, workability and a color tone will fall. By the approach which explained the above-mentioned diene system gum polymer and monomer mixture in the column of general explanation of **** for the specified quantity, and the above mentioned graft copolymer, the polymerization of the graft copolymer A is carried out, and it is obtained. If too fewer than the range which monomer mixture described above, about [that this invention constituent cannot discover sufficient mechanical strength] and workability will get worse, a good appearance cannot be acquired, and if many [conversely / too], sufficient shock resistance will not be obtained.

[0033] (3) Graft copolymer B in graft copolymer B this invention is the monomer mixture 40 which becomes the bottom of existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria) from 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of other desirable vinyl monomers in which 20 - 55 % of the weight and these, and copolymerization are possible 45 to 80% of the weight preferably 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers - the 450 weight sections, and the graft copolymer which was made to carry out the emulsion polymerization of the 200 - 450 weight section preferably, and be obtained

[0034] The gum polymer which becomes the "trunk" of graft copolymer B is an acrylic gum polymer. As an acrylic gum polymer, the glass-transition temperature is lower than ordinary temperature, for example. Preferably 2-12 carbon numbers 70 -

99.995 % of the weight of ester compounds of 4-8 monohydric alcohol and acrylic acids, It is preferably obtained 80 to 99.99% of the weight by carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture which consists of 0 - 20 % of the weight preferably 0.005 - 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers, and 0 - 30 % of the weight of desirable vinyl monomers in which 0.01 - 2 % of the weight and copolymerization are possible.

[0035] the carbon number of alcohol -- the above -- since sufficient rubber elasticity is not obtained as it is out of range, it is not desirable. Butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. are mentioned as this example. A kind is sufficient as these ester compounds, two or more sorts may be mixed and they may be used.

[0036] If fewer than the range which the polyfunctional vinyl monomer described above, the workability of the constituent obtained will get worse and a good appearance will not be acquired. On the other hand, if this range is exceeded, since shock resistance and chemical resistance will fall, it is not desirable. As an example of a polyfunctional vinyl monomer, the methacrylate of polyhydric alcohol, such as aromatic series polyfunctional vinyl monomers, such as a divinylbenzene and divinyl toluene, ethylene glycol dimethacrylate, and trimethylolpropane triacrylate, and acrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, triallyl isocyanurate, diallyl phthalate, allyl compound methacrylate, allyl compound acrylate, etc. are raised. These may be a kind or two sorts or more of mixture.

[0037] Specifically as a vinyl monomer which can be copolymerized, vinylcyanide system monomers, such as aromatic series vinyl system monomers, such as styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, a vinylidene chloride, the alkyl vinyl ether of 1-6 carbon numbers, etc. are mentioned. These may be a kind or two sorts or more of mixture.

[0038] the latex of such a gum polymer -- a predetermined monomer thru/or its mixture -- the inside of an aqueous medium -- one time -- or it can manufacture by carrying out an emulsion polymerization gradually. Although the various monomers which constitute the monomer mixture with which graft copolymer B is presented can use what was explained by graft copolymer A, even if the class of monomer used as described above is the same as that of graft copolymer A, they may differ. In this invention, the insoluble matter when giving graft copolymer B to the methyl-ethyl-ketone extract of ordinary temperature must fill a bottom type.

[0039]

[Equation 13]

$$10 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式 (3)}$$

[0040]

In addition, x ; Weight y of a graft copolymer constituent sample ; Weight R of the ordinary temperature MEK insoluble matter among x ; Acrylic gum polymer molar fraction in graft copolymer B [0041] Graft copolymer B does not satisfy an upper type, but about [that sufficient mechanical strength cannot be discovered as it is below a lower limit], and workability gets worse, and a good appearance cannot be acquired. On the other hand, if a upper limit is exceeded, shock resistance and chemical resistance fall and it is not desirable. Graft copolymer B with such a value is the range of the conditions mentioned above, and is obtained by adjusting the amount of the amount of monomer mixture, the polymerization temperature of graft polymerization, a chain transfer agent, and an initiator etc.

[0042] (II) The copolymer C which constitutes a copolymer C this invention constituent is the polymerization product of the monomer mixture which consists of 45 - 75 % of the weight, 25 - 55 % of the weight, and 0 - 20 % of the weight preferably, respectively 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers [an aromatic series vinyl monomer] which 40 - 80 % of the weight and a vinylcyanide monomer copolymerize [20 - 60 % of the weight and]. In these weight ratio range, if a vinylcyanide monomer increases and workability and a color tone will fall and decrease, chemical resistance falls and is not desirable.

[0043] The aromatic series vinyl monomer which is the constituent of the above-mentioned copolymer, a vinylcyanide monomer, and other vinyl monomers which can be copolymerized are the same as that of the object previously illustrated as a constituent of a graft copolymer. The above-mentioned polymerization method and above-mentioned polymerization conditions of a copolymer can choose suitably approaches, such as a solution polymerization method, a bulk-polymerization method, and a suspension-polymerization method, from a batch or the continuation approach (the detail of the manufacture approach is for example, referring to JP,62-1720,A).

[0044] The presentation of the monomer component which constitutes the graft copolymers A and B and Copolymer C in this invention does not necessarily mean that each presentation is completely the same that what is necessary is just to be within limits limited above respectively. However, if each presentation is made remarkably

different even if each is said within the limits, is chosen and is put together, since the compatibility of each copolymer will be inferior and physical properties will fall, it is not desirable.

[0045] (III) The thermoplastics constituent by thermoplastics constituent this invention consists of graft copolymers A and B explained above or graft copolymers A and B, and a copolymer C, and the presentation ratio is the rate of satisfying the following type in the case of the constituent which consists of graft copolymers A and B.

[0046]

[Equation 14]

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad \dots \text{式 (1)}$$

[0047]

[Equation 15]

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A+グラフト共重合体B}} < 0.50 \quad \dots \text{式 (2)}$$

[0048] Moreover, it is the rate of satisfying a bottom type in the case of the constituent which consists of graft copolymer A, graft copolymer B, and a copolymer C.

[0049]

[Equation 16]

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad \dots \text{式 (1)}$$

[0050]

[Equation 17]

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びB}}{\text{グラフト共重合体A及びB} + \text{共重合体C}} < 0.50$$

グラフト共重合体A及びB + 共重合体C

・・・式(4)

[0051] If the loadings of each copolymer separate from the range of the above-mentioned formula, the target physical properties are not acquired and it cannot consider as a chemical-resistant good thermoplastics constituent. What is necessary is to just be based on the well-known mixed kneading approach, in order to blend a graft copolymer and a copolymer and to carry out mixed kneading. Under the present circumstances, the temperature to knead is good for a constituent to choose in the range from which resin burning is not started.

[0052] One sort or two sorts of mixture of these copolymers used as powder, a bead, a flake, or a pellet can be used as a constituent with kneading machines, such as a 1 shaft extruder, a twin screw extruder or a Banbury mixer, a pressurized kneader, and 2 rolls, etc. Moreover, it can deposit, and it washes, and it mixes with un-drying one sort or two sorts of things of these copolymers which finished the polymerization depending on the case, and the approach of kneading can also be taken [it can dry and].

[0053] It can add in the constituent concerning this invention, combining suitably various resin additives, such as the class which does not check the property as resin and the lubricant of an amount, a release agent, a plasticizer, a coloring agent, an antistatic agent, a flameproofing agent, an ultraviolet ray absorbent, a light-fast stabilizer, a heat-resistant stabilizer, and a bulking agent. By the various processing approaches, such as an injection-molding method, an extrusion method, and a press-forming method, the constituent concerning this invention can be used as mold goods, and can be used for the application as which the outstanding appearance, chemical resistance, workability, and shock resistance are required.

[0054]

[Example] Although a following example and the following example of a comparison are for explaining this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. In the following each example and examples of a comparison, the physical properties of shock-proof styrene resin were measured by the following approach.

[0055] (1) Izod-impactive-strength JIS It measured according to K7110.

(2) Melt flow rate JIS According to K7210, it measured on conditions (220 degrees C

and 10kg), and displayed more than in the outflow g for 10 minutes.

[0056] (3) Tensile strength JIS It measured according to K7113.

(4) VICAT softening temperature JIS It measured according to K7206.

(5) The mean particle diameter of the mean-particle-diameter latex of a latex was measured by "N4S" by the U.S. coal tar company.

[0057] (6) The visual judgment of the surface appearance of an appearance extrusion-molding test piece (0.6mm in thickness, a width of 55mm, die length of 300mm) was carried out as follows.

O : ** in which the fall of gloss or cloudy weather is not accepted: x in which the fall of gloss or cloudy weather is accepted a little : [0058] in which the fall of gloss or cloudy weather is accepted considerably (7) By the bending form method, the critical distortion value of crack initiation [as opposed to chlorofluocarbon 141b for a chemical-resistant press-forming test piece (2mm in thickness, a width of 35mm, die length of 230mm)] was measured at the temperature of 23 degrees C, and was judged as follows.

O : Excess [of critical distortion value 0.8%] O : The critical distortion value 0.8 - 0.6%x : a critical distortion value -- less than 0.6% [0059] [The example of manufacture]

The deionized water 150 section, the higher-fatty-acid soap (sodium salt of fatty acid which uses carbon number 18 as principal component) 4.0 section, and the sodium-hydroxide 0.075 section were taught to the autoclave made from SUS of manufacture 5L of manufacture A-1(1) conjugated-diene system rubber of 1 and a graft copolymer (A), and the temperature up was carried out to 68 degrees C after the nitrogen purge. After teaching 20% of the monomer mixture which consists of the (1,3-butadiene BD) 90 section, the styrene 10 section, and the t-dodecyl mercaptan 0.3 section, the potassium persulfate 0.135 section was added. Generation of heat took place by part for a divisor, and initiation of a polymerization was checked. 80% of continuation preparation of monomer mixture was ended 1 hour after [after adding potassium persulfate] at initiation and the time of 6 hours. Temperature was raised to 80 degrees C after monomer mixture addition termination, and the polymerization was advanced for further 1 hour. It was solid content concentration [of 39.5%], mean-particle-diameter [of 0.08 micrometers], and gel 95.0%.

[0060] (2) The 100 sections and the deionized water 346 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of the thing which made 0.30 micrometers carry out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride

was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 73.3 section, the acrylonitrile 48.9 section, the potassium persulfate 0.39 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 2.4 section, the potassium-hydroxide 0.45 section, and the deionized water 41 section were added over 3 hours and 30 minutes from the time of amounting to 70 degrees C. Moreover, the middle, 30 minutes after having begun to add a monomer etc., the terpinolene 0.31 section was added. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It is a phenolic antioxidant (it was made to solidify in addition, stirring in [after adding the 40" AO-2.5 made from Asahi Electrification section] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.) as an antioxidant to this graft copolymer latex.

[0061] It carried out like the manufacture A-1 of A-2(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 451 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of the thing which made 0.25 micrometers carry out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 111.4 section, the acrylonitrile 74.3 section, the potassium persulfate 0.59 section, the terpinolene 0.46 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 3.7 section, the potassium-hydroxide 0.45 section, and the deionized water 41 section were added over 5 hours and 30 minutes from the time of amounting to 70 degrees C. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It is [0062] moreover, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C. It carried out like the manufacture A-1 of A-3(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 291 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of the thing which made 0.26 micrometers carry out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride was carried out to

70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 47.1 section, the acrylonitrile 31.4 section, the potassium persulfate 0.16 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 1.57 section, the potassium-hydroxide 0.34 section, and the deionized water 34 section were added over 2 hours and 45 minutes from the time of amounting to 70 degrees C. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0063] It carried out like the manufacture A-1 of A-4(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 218 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of the thing which made 0.30 micrometers carry out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. At 60 degrees C, the sodium-pyrophosphate 0.43 section, the glucose 0.11 section, and the ferrous-sulfate 0.004 section which were dissolved in the water 14 section were added in the middle of the temperature up. When amounted to 70 degrees C, the styrene 25.7 section, the acrylonitrile 17.1 section, the terpinolene 0.11 section and the cumene hydroperoxide 0.21 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 0.9 section, the potassium-hydroxide 0.16 section, and the deionized water 14 section were added over 20 minutes per hour. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. This graft copolymer latex was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 5 same section with having used in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0064] It carried out like the manufacture A-1 of A-5(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The phosphoric acid was used for the above-mentioned conjugated diene system

rubber latex at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment, the 100 sections and the deionized water 361 section were taught as solid content, and the temperature up of the thing which made 0.24 micrometers carry out particle-size hypertrophy was carried out to 74 degrees C. When amounted to 74 degrees C, while adding the potassium persulfate 0.59 section dissolved in the deionized water of the 44.6 sections, the monomer mixture of the styrene 130 section, the acrylonitrile 55.7 section, and the terpinolene 0.55 section was added over 4 hours and 30 minutes. The higher-fatty-acid soap (sodium salt of the fatty acid which uses a carbon number 18 as a principal component) of the 2.0 sections which made the deionized water of the 27.6 sections dissolve the potassium hydroxide of the 0.38 sections after 1 hour, and 2 hours and 30 minutes was added after [of addition initiation of monomer mixture] 30 minutes the middle. The reaction was continued for 30 more minutes after monomer mixture addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 4 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0065] It carried out like the manufacture A-1 of A-6(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 712 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of the thing which made 0.30 micrometers carry out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 540 section, the acrylonitrile 360 section, the potassium persulfate 2.88 section, the terpinolene 2.25 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 18 section, the potassium-hydroxide 3.33 section, and the deionized water 199 section were added over 7 hours and 30 minutes from the time of amounting to 70 degrees C. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was

carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0066] It carried out like the manufacture A-1 of A-7(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 10 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of the thing which made 0.30 micrometers carry out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 6.7 section, the acrylonitrile 4.4 section, the potassium persulfate 0.1 section, the terpinolene 0.05 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 0.2 section, the potassium-hydroxide 0.04 section, and the deionized water 12 section were added over 1 hour from the time of amounting to 70 degrees C. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0067] It carried out like the manufacture A-1 of A-8(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The conjugated diene system rubber latex of the manufacture A-1 of a graft copolymer (2) was used as it was, and also it carried out like A-1 (2).

[0068] It carried out like the manufacture A-1 of A-9(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) It carried out like A-1 (2) except having made 0.80 micrometers carry out particle-size hypertrophy of the conjugated diene system rubber latex of the manufacture A-1 of a graft copolymer (2) using an acetic anhydride.

[0069] It carried out like the manufacture A-1 of A-10(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The presentation of monomer mixture of the manufacture A-1 of a graft copolymer (2) was changed as follows, and also it carried out like A-1 (2).

Styrene 110 section acrylonitrile The 12 sections [0070] It carried out like the manufacture A-1 of A-11(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The presentation of monomer mixture of the manufacture A-1 of a graft copolymer (2) was changed as follows, and also it carried out like A-1 (2).

Styrene 36.7 section acrylonitrile The result summarized the 85.5 or more sections is shown in Table 1.

[0071]

[Table 1]

表1 グラフト共重合体A

	ジエン系 ゴム質 重合体分率	重量平均 粒子径 (μm)	単量体組成
A-1	0.45	0.30	St/AN=60/40
A-2	0.35	0.25	St/AN=60/40
A-3	0.55	0.26	St/AN=60/40
A-4	0.70	0.30	St/AN=60/40
A-5	0.35	0.24	St/AN=70/30
A-6	0.10	0.30	St/AN=60/40
A-7	0.90	0.30	St/AN=60/40
A-8	0.45	0.08	St/AN=60/40
A-9	0.45	0.80	St/AN=60/40
A-10	0.45	0.30	St/AN=90/10
A-11	0.45	0.30	St/AN=30/70

St=スチレン、AN=アクリロニトリル

[0072] 2 Manufacture 2-1 of a graft copolymer (B) The water 151 section, the higher-fatty-acid soap (sodium salt of fatty acid which uses carbon number 18 as principal component) 0.01 section, the beta-naphthalenesulfonic acid formalin condensate sodium salt 1 section, and the sodium-hydrogencarbonate 1 section were taught to the glass flask of manufacture approach B1-15L of the acrylic gum polymer B1, and the temperature up was carried out to 75 degrees C under the nitrogen air current. When it became 75 degrees C, after adding the potassium persulfate 0.07 section, it carried out for 5 minutes and the four sections were taught among the monomer mixture which consists of the butyl acrylate (ester BA) 100 section and the methacrylic-acid allyl compound (AMA) 0.2 section. Generation of heat took place by part for a divisor, and initiation of a polymerization was checked. In brewing backward 20 minutes of the first monomer mixture, the addition was ended for continuation addition of the remaining monomer and potassium persulfate 0.08 section and the disproportionation rosin acid soap 1 section initiation and as of 3 hours and 20 minutes. The temperature up was carried out to 80 degrees C after monomer mixture addition termination, and the polymerization was advanced at the same temperature

for further 1 hour. It was 0.202 micrometers in 39.3 % of the weight of solid content concentration, and mean particle diameter.

[0073] In B1-2B 1-1, AMA was changed into the 0.01 sections, and also it carried out like B1-1. It was 0.20 micrometers in 38.9% of solid content concentration, and mean particle diameter.

[0074] In B1-3B1-1, AMA was changed into the zero section, and also it carried out like B1-1. It was 0.210 micrometers in 39.0% of solid content concentration, and mean particle diameter.

[0075] In B1-4B1-1, AMA was changed into the five sections, and also it carried out like B1-1. It was 0.204 micrometers in 39.5% of solid content concentration, and mean particle diameter.

[0076] In B1-5B1-1, the presentation of monomer mixture was changed as follows, and also it carried out like B1-1.

BA 50 section St 50 section AMA It was 0.195 micrometers in 39.2% of 0.2 section solid content concentration, and mean particle diameter. The result summarized above is shown in Table 2.

[0077]

[Table 2]

表2 アクリル系ゴム質重合体

	組 成 (部)
B 1 - 1	BA=1 0 0、AMA=0. 2 0
B 1 - 2	BA=1 0 0、AMA=0. 0 1
B 1 - 3	BA=1 0 0
B 1 - 4	BA=1 0 0、AMA=5. 0
B 1 - 5	BA/St=50/50、AMA=0. 2 0

BA=アクリル酸ブチル、St=スチレン、AMA=メタクリル酸アリル

[0078] 2-2 The 100 sections, the sodium-hydrogencarbonate 1.6 section, and the deionized water 371 section (it contains by the water of a latex) were taught to the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture approach B-2-1 stirring equipment of graft copolymer B-2, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment by having made the above-mentioned acrylic gum polymer latex B1-1 into solid content, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. The sodium-pyrophosphate 2.2 section, the glucose 0.55 section, and the ferrous-sulfate 0.022 section which were dissolved in the water 50 section at 60 degrees C in the middle of the temperature up were added. When amounted to 70

degrees C, the styrene 143 section, the acrylonitrile 77 section, the t-dodecyl mercaptan 0.44 section and the tertiarybutyl hydroperoxide 1.1 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 3.95 section, and the deionized water 70.9 section were added over 3 hours and 30 minutes. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0079] B1-2 were used as a B-2-2 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

B1-3 were used as a B-2-3 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

[0080] B1-4 were used as a B-2-4 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

B1-5 were used as a B-2-5 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

[0081] The 100 sections, the sodium-hydrogencarbonate 1.6 section, and the deionized water 367 section (it contains by the water of a latex) were taught to the reactor of capacity 5L equipped with B-2-6 stirring equipment, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment by having made the above-mentioned acrylic gum polymer latex B1-1 into solid content, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. The sodium-pyrophosphate 1.5 section, the glucose 0.38 section, and the ferrous-sulfate 0.015 section which were dissolved in the water 50 section at 60 degrees C in the middle of the temperature up were added. When amounted to 70 degrees C, the styrene 97.5 section, the acrylonitrile 52.5 section, the t-dodecyl mercaptan 0.3 section and the tertiarybutyl hydroperoxide 0.75 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 2.7 section, and the deionized water 48.3 section were added over 3 hours. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0082] The 100 sections, the sodium-hydrogencarbonate 1.6 section, and the

deionized water 365 section (it contains by the water of a latex) were taught to the reactor of capacity 5L equipped with B-2-7 stirring equipment, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment by having made the above-mentioned acrylic gum polymer latex B1-1 into solid content, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. The sodium-pyrophosphate 1 section, the glucose 0.25 section, and the ferrous-sulfate 0.01 section which were dissolved in the water 50 section at 60 degrees C in the middle of the temperature up were added. When amounted to 70 degrees C, the styrene 65 section, the acrylonitrile 35 section, the t-dodecyl mercaptan 0.2 section and the tertiarybutyl hydroperoxide 0.5 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 1.8 section, and the deionized water 32.2 section were added over 2 hours and 30 minutes. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0083] The 100 sections, the sodium-hydrogencarbonate 1.6 section, and the deionized water 404 section (it contains by the water of a latex) were taught to the reactor of capacity 5L equipped with B-2-8 stirring equipment, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment by having made the above-mentioned acrylic gum polymer latex B1-1 into solid content, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. The sodium-pyrophosphate 9 section, the glucose 2.25 section, and the ferrous-sulfate 0.09 section which were dissolved in the water 50 section at 60 degrees C in the middle of the temperature up were added. When amounted to 70 degrees C, the styrene 585 section, the acrylonitrile 315 section, the t-dodecyl mercaptan 1.8 section and the tertiarybutyl hydroperoxide 4.5 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 16.2 section, and the deionized water 290 section were added over 8 hours and 30 minutes. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0084] The 100 sections, the sodium-hydrogencarbonate 1.6 section, and the

deionized water 361 section (it contains by the water of a latex) were taught to the reactor of capacity 5L equipped with B-2-9 stirring equipment, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment by having made the above-mentioned acrylic gum polymer latex B1-1 into solid content, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. The sodium-pyrophosphate 0.1 section, the glucose 0.025 section, and the ferrous-sulfate 0.001 section which were dissolved in the water 50 section at 60 degrees C in the middle of the temperature up were added. When amounted to 70 degrees C, the styrene 7.2 section, the acrylonitrile 3.9 section, the t-dodecyl mercaptan 0.02 section and the tertiarybutyl hydroperoxide 0.055 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 0.20 section, and the deionized water 3.6 section were added over 30 minutes. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 same section with having used for this graft copolymer latex in A-1] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent was obtained.

[0085] In B-2-10 B-2 -1, the presentation of monomer mixture was changed as follows, and also it carried out like B-2 -1.

Styrene 198 section acrylonitrile The 22 sections [0086] In B-2-11 B-2 -1, the presentation of monomer mixture was changed as follows, and also it carried out like B-2 -1.

Styrene 66 section acrylonitrile The result summarized the 154 or more sections is shown in Table 3.

[0087]

[Table 3]

表3 グラフト共重合体B

	アクリル系共重合体種類	アクリル系共重合体重量(部)	単量体重量(部)	単量体組成	式(3)に基づく値(%)
B2-1	B1-1	100	220	St/AN=65/35	28.0
B2-2	B1-2	100	220	St/AN=65/35	11.0
B2-3	B1-3	100	220	St/AN=65/35	1.0
B2-4	B1-4	100	220	St/AN=65/35	34.0
B2-5	B1-5	100	220	St/AN=65/35	38.0
B2-6	B1-1	100	150	St/AN=65/35	24.0
B2-7	B1-1	100	100	St/AN=65/35	19.0
B2-8	B1-1	100	900	St/AN=65/35	67.0
B2-9	B1-1	100	11	St/AN=65/35	4.0
B2-10	B1-1	100	220	St/AN=90/10	29.0
B2-11	B1-1	100	220	St/AN=30/70	27.0

St=スチレン、AN=アクリロニトリル

[0088] 3 The raw material assistant shown below was taught to the autoclave made from stainless steel equipped with the manufacture approach C-1 heating cooling system of Copolymer C, curve turbine mold stirring equipment, a thermometer, and raw material assistant addition equipment, and nitrogen gas permuted the inside of a polymerization system with it.

Acrylonitrile The 45 sections Styrene The ten sections Terpene mixture The 0.657 sections G t-butyl-p-cresol The 0.02 sections An acrylic acid and 2-ethylhexyl acrylate copolymer The 0.03 sections Sodium bromide The 0.4 sections Deionized water The 70 sections [0089] The temperature up of whenever [polymerization tank internal temperature] was carried out to 106 degrees C, stirring, the 1-t-azo-1-cyano cyclohexane 0.15 section dissolved in a small amount of styrene was added, and the polymerization reaction was started at this temperature. After starting the polymerization, while carrying out continuation addition between 4 hours and 30 minutes for the styrene 36 section at the fixed rate, the temperature up was immediately carried out to 128 degrees C, having applied the temperature of a polymerization system to coincidence for 4 hours and 30 minutes. After starting the polymerization, the temperature up was carried out to 145 degrees C, having applied [ended the continuation addition to the polymerization system of styrene after 4 hours and 30 minutes, and] the temperature of a polymerization system for 45 minutes continuously. Stripping was performed for further 1 hour, maintaining the

temperature of a polymerization system at 145 degrees C after 5 hours and 15 minutes, after starting the polymerization. Temperature fall cooling of the suspension system which finished this stripping was carried out, the ** exception, it rinsed and dried and the bead-like copolymer was obtained. Acrylonitrile content % (AN%) of a copolymer was 39.9%.

[0090] The styrene acrylonitrile copolymer (trade name SAN-C by Mitsubishi Chemical, Inc. (AN%=27%)) of C-2 marketing was used.

[0091] Made into the three sections the styrene taught in an autoclave in C-3C-1, made the 70 sections and terpene mixture into the 0.6 sections for acrylonitrile, and the styrene of continuation addition was made into the 27 sections, and also it carried out like C-1. AN% of the copolymer was 69.9%. The result summarized above is shown in Table 4.

[0092]

[Table 4]

表4 共重合体C

	アクリロニトリ ル含量 (%)
C-1	39.9
C-2	27.0
C-3	69.9

[0093] An example 1 - 8 above-mentioned graft copolymer A, graft copolymer B, and Copolymer C were mixed at a rate indicated to Table 5, and it kneaded and pelletized with the Banbury mixer. Using this pellet, the test piece for the object for physical-properties measurement and chlorofluocarbon-proof nature measurement was produced with the injection molding machine, and the test piece for appearance evaluation was produced with the extrusion-molding machine. A result is shown in Table 5.

[0094]

[Table 5]

表5

	組成物							評価						
	グラフト 共重合体 A	配合量 (%)	グラフト 共重合体 B	配合量 (%)	共重合体 C	配合量 (%)	式(1) に 基づく値	式(2)又 は(1)に 基づく値	アイソット 衝撃強度 (kg-cm/cm)	Ht70-T7 (g/10分)	引張り 強度 (kg/cm ²)	VICAT (°C)	外観	耐薬品性
実施例1	A-1	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	4.5	470	100	○	◎
実施例2	A-2	38.6	B2-1	28.8	C-1	32.6	0.6	0.225	28	4.0	475	100	○	◎
実施例3	A-3	24.5	B2-1	28.8	C-1	46.7	0.6	0.225	32	5.5	440	100	○	◎
実施例4	A-4	19.3	B2-1	28.8	C-1	51.9	0.6	0.225	22	8.5	450	99	○	◎
実施例5	A-5	38.6	B2-1	28.8	C-2	32.6	0.6	0.225	25	6.0	460	100	○	○
実施例6	A-1	30.0	B2-2	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	4.0	440	100	○	◎
実施例7	A-3	24.5	B2-6	22.5	C-1	53.0	0.6	0.225	30	6.0	430	101	○	◎
実施例8	A-3	24.5	B2-7	18.0	C-1	57.5	0.6	0.225	17	5.5	435	100	○	◎

[0095] The example 1 of a comparison - 15 above-mentioned graft copolymer A, graft polymer B, and Copolymer C were mixed at a rate indicated to Table 6, and it kneaded and pelletized with the Banbury mixer. Using this pellet, the test piece for the object for physical-properties measurement and chlorofluocarbon-proof nature measurement was produced with the injection molding machine, and the test piece for appearance evaluation was produced with the extrusion-molding machine. A result is shown in Table 6.

[0096]

[Table 6]

表 6	組成物							評価						
	グラフト 共重合体 A	配合量 (%)	グラフト 共重合体 B	配合量 (%)	共重合体 C	配合量 (%)	式(1) に 基づく値	式(2)又 は(4)に 基づく値	アイソット 衝撃強度 (kg-cm/cm)	ハイトート (g/10分)	引張り 強度 (kg/cm ²)	VICAT (°C)	外観	耐薬品性
比較例1	A-6	78.0	B2-1	18.6	C-1	5.4	0.6	0.13	50	2.0	470	100	×	×
比較例2	A-7	15.0	B2-1	28.8	C-1	58.2	0.6	0.225	10	7.0	440	97	×	◎
比較例3	A-8	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.8	0.225	5	4.0	480	100	×	○
比較例4	A-9	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	13	4.6	430	97	×	○
比較例5	A-10	30.0	B2-1	28.8	C-1	44.2	0.6	0.225	25	6.0	450	97	△	×
比較例6	A-11	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	3.0	490	101	×	◎
比較例7	A-1	30.0	B2-3	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	35	3.5	430	100	×	◎
比較例8	A-1	30.0	B2-4	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	20	6.5	480	101	○	×
比較例9	A-1	30.0	B2-5	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	28	4.5	460	98	○	×
比較例10	A-3	21.4	B2-8	78.6	C-1	0.0	0.6	0.186	35	5.0	455	101	×	○
比較例11	A-3	24.5	B2-9	10.0	C-1	65.5	0.6	0.225	15	5.5	440	100	×	◎
比較例12	A-1	30.0	B2-10	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	25	6.0	450	97	○	×
比較例13	A-1	30.0	B2-11	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	3.0	490	101	×	◎
比較例14	A-1	30.0	B2-1	28.8	C-3	41.2	0.6	0.225	26	2.5	490	101	×	◎
比較例15	A-1	5.0	B2-1	64.8	C-1	30.2	0.1	0.225	14	9.5	450	97	×	◎
比較例16	A-1	50.0	-	-	C-1	50.0	1.0	0.225	32	4.0	460	98	○	×
比較例17	A-1	5.3	B2-1	5.1	C-1	88.6	0.6	0.004	5	25.0	420	95	○	×

[0097]

[Effect of the Invention] The Plastic solid acquired using the thermoplastics constituent of this invention is excellent in the balance of impact strength and workability, chemical resistance, and an appearance.

THIS PAGE BLANK (USP.O)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296094

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C08L 55/02
C08L 51/00

(21)Application number : 08-109184

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 30.04.1996

(72)Inventor : GOTO AKIKO
ISHIGA SHIGETO
KASHIWAGI HIROKI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition having well-balanced impact strength and processability and excellent chemical resistance and appearance by compounding two kinds of specified graft copolymers in amounts of a specified ratio and molding the obtained material.

SOLUTION: Production of a graft copolymer A: 100 pts.wt. diene rubbery polymer latex having a wt.-average particle diameter of 0.10 to 0.65 μ m is emulsion-polymerized with 40 to 450 pts.wt. monomer mixture comprising 40 to 80wt.% aromatic vinyl monomer, 20 to 60wt.% vinyl cyanide monomer and 0 to 20wt.% another vinyl monomer copolymerizable with them.

Production of a graft copolymer B: 100 pts.wt. acrylic rubbery polymer (obtained by emulsion-polymerizing an ester compound obtained from a 2-12C monohydric alcohol and acrylic acid, a copolymerizable vinyl monomer and a polyfunctional vinyl monomer) is emulsion-polymerized with 40 to 450 pts.wt. above-described monomer mixture. These two copolymers are compounded together in proportions which satisfy formulae I and II.

グラフト共重合体Aからなるゴム質重合体

0.20 < ————— < 0.90

グラフト共重合体A及びBからなるゴム質重合体

グラフト共重合体A及びBからなるゴム質重合体

0.15 < ————— < 0.50

グラフト共重合体A+グラフト共重合体B

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USP.0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296094

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	L M E		C 0 8 L 55/02	L M E
51/00	L K S		51/00	L K S

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-109184

(22) 出願日 平成8年(1996)4月30日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 後藤 昭子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 石賀 成人

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 柏木 浩樹 後藤 昭子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐々木 重光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形加工性、及び、良好な外観を有する熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ジエン系ゴム質重合体を幹としたグラフト共重合体A、及び特定のグラフト率を有する、アクリル系ゴム質重合体を幹としたグラフト共重合体B、若しくは更に共重合体Cを、それぞれ特定量含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

* Bを、下式

【請求項1】 グラフト共重合体A及びグラフト共重合体* 【数1】

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

・・・式(1)

【数2】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A+グラフト共重合体B}} < 0.50$$

グラフト共重合体A+グラフト共重合体B

・・・式(2)

を満たす割合で含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

グラフト共重合体A：重量平均粒子径が0.10～0.65 μmであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体。

グラフト共重合体B：アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20※

※～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体であり、該アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～99.995重量%、共重合可能なビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0.005～3重量%の単量体混合物を乳化重合することにより得られたものであって、該グラフト重合体を常温メチルエチルケトン（MEK）抽出に付したときの不溶分が下式を満たすグラフト共重合体。

【数3】

y-x・R

$$10 < \frac{y-x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式(3)}$$

x・R

尚、x；グラフト共重合体組成物試料の重量

30★【請求項2】 グラフト共重合体A、グラフト共重合体B

y；xのうち、常温MEK不溶分の重量

及び共重合体Cとを、下式

R；グラフト共重合体B中のアクリル系ゴム質重合体分率

【数4】

★

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

・・・式(1)

【数5】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 共重合体C}} < 0.50$$

グラフト共重合体A及びB + 共重合体C

・・・式(4)

を満たす割合で含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

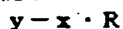
グラフト共重合体A：重量平均粒子径が0.10～0.65 μmであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重

量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体。

グラフト共重合体B：アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20

3

～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体であり、該アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～99.995重量%、共重合可能なビニル単量体0*



$$10 < \frac{\quad}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式 (3)}$$

$$x \cdot R$$

尚、x : グラフト共重合体組成物試料の重量

y : xのうち、常温MEK不溶分の重量

R : グラフト共重合体B中のアクリル系ゴム質重合体分率

共重合体C : 芳香族ビニル単量体が40～80重量%、シアン化ビニル単量体が20～60重量%、及び共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合させて得られた共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、詳細には、特定のグラフト共重合体2種又は、特定のグラフト共重合体2種と共重合体とからなる、耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形加工性、及び、良好な外観を有し、それ自身が耐衝撃性樹脂材料として使用されるばかりでなく、これを他の樹脂に配合して耐衝撃性樹脂組成物をつくるのにも有用な熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】耐衝撃性樹脂を得る方法の一つとしてグラフト共重合は周知のものであって、ゴム質重合体（例えば、共役ジエン重合体）ラテックスの存在下に、樹脂質重合体を与えるべき単量体（例えば、スチレン+アクリロニトリル）を重合させることによって製造されるグラフト共重合樹脂組成物は、耐衝撃性樹脂として用いられている。これらのうちでは、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリルからなるグラフト共重合体は、ABS樹脂として著名である。しかしながら、例えばABS樹脂では、応力負荷状態で特定の薬品と接触すると、亀裂が発生して、著しい場合には破断する現象が観察されるなど、耐薬品性等の性質が劣るものであった。

【0003】これらの性質において優れた樹脂を得るため、ABS樹脂中のアクリロニトリル成分の配合割合を※

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\quad}{\quad} < 0.90$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

・・・式 (1)

【0007】

4

*～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0.005～3重量%の単量体混合物を乳化重合することにより得られたものであって、該グラフト重合体を常温メチルエチルケトン（MEK）抽出に付したときの不溶分が下式を満たすグラフト共重合体。

【数6】

※増加させる方法（例えば、特開昭47-5594号公報参照）、ABS樹脂とアクリルゴム/スチレン/アクリロニトリル（ASA樹脂）を混合する方法（特公昭54-40258号、特公昭63-28460号公報参照）、ABS樹脂にアクリル酸エステル系重合体を添加する方法（特公昭63-22222号公報参照）、特定の2種のグラフト共重合体を混合する方法（特公昭57-22064号、特開平2-175745号公報参照）等が知られている。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの技術はそれなりの解決を与えるものとして有意義なものであると言えるが、未だ充分ではなかった。すなわち、これらの方法のうち、前3つの方法では、射出成形物の表面状態に不良現象、例えば、フローマークと言われる表面外観不良、また、剥離現象が観察されることがあり、また、押し出し成形物の表面にダイバンド等の外観不良が観察されることがあり、使用上大きな問題となっており、また、最後の特定の2種のグラフト共重合体を混合する方法では耐薬品性が不十分であり、より耐薬品性が必要とされる分野では、やはり使用上問題となっていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、特定のグラフト共重合体2種又は、特定のグラフト共重合体2種と共重合体とからなる熱可塑性樹脂組成物が、従来の組成物では得られなかった優れた耐薬品性、耐衝撃性、成形加工性、及び外観を有することを見だし本発明に到達したものである。即ち、本発明は、グラフト共重合体A及びグラフト共重合体Bを、下式

【0006】

【数7】

【数8】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A} + \text{グラフト共重合体B}}{\text{グラフト共重合体A} + \text{グラフト共重合体B}} < 0.50$$

グラフト共重合体A+グラフト共重合体B

・・・式(2)

【0008】を満たす割合で含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

グラフト共重合体A：重量平均粒子径が0.10～0.65 μmであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体。

【0009】グラフト共重合体B：アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な

$$y - x \cdot R$$

$$10 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式(3)}$$

【0011】

尚、x；グラフト共重合体組成物試料の重量

y；xのうち、常温MEK不溶分の重量

R；グラフト共重合体B中のアクリル系ゴム質重合体分率

※

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

・・・式(1)

【0013】

★ ★【数11】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A} + \text{グラフト共重合体B}}{\text{グラフト共重合体A} + \text{グラフト共重合体B} + \text{共重合体C}} < 0.50$$

グラフト共重合体A及びB + 共重合体C

・・・式(4)

【0014】を満たす割合で含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

グラフト共重合体A：重量平均粒子径が0.10～0.65 μmであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体。

【0015】グラフト共重合体B：アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビ

※ 他他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体であり、該アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～99.995重量%、共重合可能なビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0.005～3重量%の単量体混合物を乳化重合することにより得られたものであって、該グラフト重合体を常温メチルエチルケトン（MEK）抽出に付したときの不溶分が下式を満たすグラフト共重合体。

【0010】

【数9】

※ また、本発明は、グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び共重合体Cとを、下式

【0012】

【数10】

40

ニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体であり、該アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～99.995重量%、共重合可能なビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0.005～3重量%の単量体混合物を乳化重合することにより得られたものであって、該グラフト重合体を常温メチルエチルケトン（MEK）抽出に付したときの不溶分が下式を満たすグラフト共重合体。

【0016】

【数12】

$$10 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式(3)}$$

【0017】

尚、x ; グラフト共重合体組成物試料の重量

y ; xのうち、常温MEK不溶分の重量

R ; グラフト共重合体B中のアクリル系ゴム質重合体分率

共重合体C : 芳香族ビニル単量体が40~80重量%、シアン化ビニル単量体が20~60重量%、及び共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%からなる単量体混合物を重合させて得られた共重合体。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明による熱可塑性樹脂組成物は、特定のグラフト共重合体A、グラフト共重合体Bを配合したもの、若しくは更に特定の共重合体Cを配合したものである。

【0019】I グラフト共重合体

(1) 一般的説明

グラフト共重合体の常として、「枝」となるべき単量体がすべて「幹」であるゴム質重合体と結合して「枝」となっているとは限らないが、本発明でいう「グラフト共重合体」も、慣用されているところに従って、そのような「枝」となっていない「枝」用単量体由来の重合体の共存を許容するものである。

【0020】1) ゴム質重合体

本発明におけるグラフト共重合体A及びBは、後述のゴム質重合体ラテックスの存在下に、「枝」となるべき単量体混合物を乳化グラフト重合し得られたものである。グラフト共重合体の「幹」であるゴム質重合体は、そのガラス転移温度が常温より低いものが対象となる。そのようなゴム質重合体は、従来公知の乳化重合法により製造することが出来る。

【0021】2) グラフト重合

本発明によるグラフト共重合体は、後述のゴム重合体のラテックスの存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能な他のビニル単量体混合物を乳化重合法によりグラフト重合反応し得られたものである。グラフト共重合条件は、本発明所定の要件を満たす限り、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。また、グラフト共重合体A、Bのグラフト共重合条件は、同一である必要はなく、各々最適の条件を選択することが出来る。

【0022】グラフト共重合は、重合開始剤の存在下に行なう。使用し得る開始剤(または、触媒)としては、過硫酸、過酢酸、過フタル酸などの過酸触媒、過硫酸カリウム等の過酸塩触媒、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化クロルベンゾイル、過酸化ナフチル、過酸化

アセチル、過酸化ベンゾイルアセチル、過酸化ラウリル等の過酸化物触媒、ヒドロ過酸化ト-ブチル等のヒドロ過酸化アルキル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ触媒があり、これらは単独であるいは2種以上の混合で使用できる。これらは、還元剤と組み合わせてレドックス触媒として使用することもできる。

【0023】グラフト共重合は、連鎖移動剤の存在下に行なうことができる。本発明で用いられる連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、等あるいはテルピノレン、α-メチルスチレンリニアダイマー等が用いられる。グラフト共重合での重合温度条件は、50~85℃、好ましくは55~75℃、の範囲が適当である。50℃未満の場合は重合反応速度が小さくて実用的でなく、また一方85℃を越える場合は一度に凝固物あるいは付着物の発生量が多くなり、重合収率の低下および最終製品の品質低下をきたすので好ましくない。その他のグラフト共重合条件は、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。グラフト共重合用単量体は全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。また、重合中の温度を経時的に変化させることもできる。

【0024】(2) グラフト共重合体A

本発明におけるグラフト共重合体Aは、重量平均粒子径が0.10~0.65μm、好ましくは0.15~0.45μmであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部(固形分基準)の存在下に、芳香族ビニル単量体40~80重量%、好ましくは45~80重量%、シアン化ビニル単量体20~60重量%、好ましくは20~55重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%からなる単量体混合物40~450重量部、好ましくは200~450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体である。

【0025】グラフト共重合体Aの「幹」になるゴム質重合体は、ジエン系ゴム質重合体である。具体的には、例えば炭素数4~5個のジエン例えば1,3ブタジエン、イソプレン又はクロロプレンの単独重合体及びこのような共役ジエンを50重量%以上含む共重合体が代表的である。共重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体いずれであってもよい。共役ジエン、特にブタジエンと共重合させるために使用出来る単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸およびそのメチル、エチル、プロピル、n-ブチルエステル等のアクリル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリ

10

20

30

40

50

ル等のシアン化ビニル系単量体等が挙げられる。

【0026】該ゴム質重合体は、用いる平均粒子径が上記した範囲よりも小さすぎると最終的に得られる樹脂の耐衝撃性が著しく劣ったものとなり、成形加工性も不足することになり、また逆に大きすぎると外観が悪くなり、耐衝撃性の低い樹脂しか得られず、また、乳化グラフト重合の際、ラテックスの不安定化を招き、重合中のスケール量の増加などの問題が生じるので好ましくない。

【0027】このようなゴム質重合体のラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって製造することができる。上記した範囲のゴム質重合体は比較的粒子径が大きい、これは製造条件を選んで直接大粒子径のものを得ることが出来るし、小粒子径のジエン系ゴム質重合体ラテックスを製造し、粒径肥大という操作を行って得たものでもよい。粒径肥大は、公知の方法、例えば、ラテックスを一度凍結させてから再溶解する方法、ラテックスに鉱酸、有機酸等を添加して、ラテックスのpHを一時的に低下させる方法、ラテックスにせん断力を加える方法等（特開昭54-133588号公報、特開昭59-202211号公報参照）によって、行うことができる。

【0028】特に、ラテックスに、磷酸または無水酢酸を添加する方法が、粒子径の調整が容易であるので、好ましい。ゴム重合体の粒子径は、必ずしも単峰性である必要はなく、多峰性、即ち、各種粒径の混合物であって良い。

【0029】本発明におけるジエン系ゴム質重合体ラテックスの平均粒子径は、米国コルター社製「N4S」によって測定したものである。グラフト共重合体Aに供される単量体混合物を構成する、芳香族ビニル単量体には、スチレン、および側鎖または（および）核置換スチレン（置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、その他）、例えばα-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、核ハロゲン化スチレン、α-、またはβ-ビニルナフタレン等が挙げられる。

【0030】これらは、群内または群間で併用してもよく、グラフト共重合体A及び後述するグラフト共重合体B（ならびに共重合体C）に使用される単量体の種類は、同一であっても異なってもよい。グラフト共重合体Aに用いられるシアン化ビニル単量体には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-クロロアクリロニトリル等がある。これらは1種または2種以上の混合物であってもよい。

【0031】単量体は、本発明の趣旨を損なわない限り、これらと共重合可能な他の単量体を少量併用してもよい。このような単量体としては、アクリル酸ないしメ

タクリル酸と炭素数が1~10の範囲のアルカノールとのエステル、特にメチルアクリレート及びメチルメタクリレート、ジエン単量体、ジビニルベンゼン、（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0032】これらの単量体混合物中で芳香族ビニル単量体が上記した範囲よりも多く、即ち、シアン化ビニル単量体が上記した範囲よりも少なくなると、耐薬品性が低下し、逆に芳香族ビニル単量体が上記した範囲よりも少なくなると、加工性、及び色調が低下する。グラフト共重合体Aは、上記したジエン系ゴム質重合体と単量体混合物を所定量用いて、前記したグラフト共重合体の一般的説明の欄にて説明した方法で重合させて得られる。単量体混合物が前記した範囲より少なすぎると、本発明組成物は十分な機械的強度を発現できないばかりか、加工性が悪化し、良好な外観を得ることが出来ず、また逆に多すぎると十分な耐衝撃性が得られない。

【0033】（3）グラフト共重合体B

本発明におけるグラフト共重合体Bは、アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40~80重量%、好ましくは45~80重量%、シアン化ビニル単量体20~60重量%、好ましくは20~55重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%からなる単量体混合物40~450重量部、好ましくは200~450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体である。

【0034】グラフト共重合体Bの「幹」になるゴム質重合体は、アクリル系ゴム質重合体である。アクリル系ゴム質重合体としては、例えばそのガラス転位温度が常温より低いものであり、炭素数2~12個、好ましくは4~8個の一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70~99.995重量%、好ましくは80~99.99重量%、多官能性ビニル単量体0.005~3重量%、好ましくは0.01~2重量%、及び、共重合可能なビニル単量体0~30重量%、好ましくは0~20重量%からなる単量体混合物を乳化重合することにより得られたものである。

【0035】アルコールの炭素数が上記範囲外であると、十分なゴム弾性が得られないので好ましくない。この具体例としては、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらのエステル化合物は一種でもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0036】多官能性ビニル単量体が上記した範囲より少ないと、得られる組成物の加工性が悪化し、良好な外観が得られない。一方、この範囲を超えると、耐衝撃性、耐薬品性が低下するので好ましくない。多官能性ビニル単量体の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビ

11

ニルトルエン等の芳香族多官能性ビニル単量体、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多価アルコールのメタクリレートおよびアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等があげられる。これらは、一種または二種以上の混合物であってもよい。

【0037】共重合可能なビニル単量体としては、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、塩化ビニリデン、炭素数1~6個のアルキルビニルエーテル等が挙げられる。これ*

$$y - x \cdot R$$

$$10 < \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \leq 60 \quad \text{式(3)}$$

【0040】

尚、 x ; グラフト共重合体組成物試料の重量

y ; x のうち、常温MEK不溶分の重量

R ; グラフト共重合体B中のアクリル系ゴム質重合体分率

【0041】グラフト共重合体Bが上式を満足せず、下限値以下であると、充分な機械的強度を発現できないばかりか、加工性が悪化し、良好な外観を得ることができない。一方、上限値を越えると、耐衝撃性、耐薬品性が低下し、好ましくない。このような値を持つグラフト共重合体Bは、前述した条件の範囲で、単量体混合物の量、グラフト重合の重合温度、連鎖移動剤、開始剤の量等を調節することによって得られる。

【0042】(II)共重合体C

本発明組成物を構成する共重合体Cとは、芳香族ビニル単量体が40~80重量%、シアン化ビニル単量体が20~60重量%、及び共重合可能な他のビニル単量体0~20重量%、好ましくは、それぞれ、45~75重量%、25~55重量%、そして、0~20重量%からなる単量体混合物の重合生成物である。これらの重量比率範囲において、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性、及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。

※ 【数14】

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

...式(1)

【0047】

【数15】

12

*らは、一種又は二種以上の混合物であってもよい。

【0038】このようなゴム質重合体のラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって製造することができる。グラフト共重合体Bに供される単量体混合物を構成する、各種単量体はグラフト共重合体Aにて説明したものをを用いることができるが、前記した通り使用される単量体の種類は、グラフト共重合体Aと同一であっても異なってもよい。本発明において、グラフト共重合体Bは常温のメチルエチルケトン抽出に付したときの不溶分が、下式を満たすものでなくてはならない。

【0039】

【数13】

※【0043】上記共重合体の構成成分である芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体および共重合可能な他のビニル単量体とは、先にグラフト共重合体の構成成分として例示した物と同様である。上記の共重合体の重合方法及び重合条件は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法などの方法を回分または連続方法から適宜選択することができる(製造方法の詳細は、例えば特開昭62-1720号公報参照)。

【0044】本発明におけるグラフト共重合体A、B及び共重合体Cを構成する単量体成分の組成は、各々前記で限定された範囲内にあればよく、各々の組成が全く同一ということを必ずしも意味するものではない。しかし、各々が前記範囲内で選択され、組み合わせられたとしても、各々の組成を著しく相違させると、各共重合体の相溶性が劣り、物性が低下するので好ましくない。

【0045】(III)熱可塑性樹脂組成物

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、以上説明したグラフト共重合体A及びB、若しくは、グラフト共重合体A、B及び共重合体Cとから構成されるものであり、その組成比率はグラフト共重合体A及びBからなる組成物の場合には、下記式を満足する割合である。

【0046】

※ 【数14】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A+グラフト共重合体B}}{\text{グラフト共重合体A+グラフト共重合体B}} < 0.50$$

・・・式(2)

【0048】また、グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び共重合体Cからなる組成物の場合には、下式を満足する割合である。

*

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90$$

・・・式(1)

【0050】

※ ※ 【数17】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びB + 共重合体C}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 共重合体C}} < 0.50$$

・・・式(4)

【0051】各々の共重合体の配合量が、上記式の範囲を外れると、目的とする物性が得られず、また耐薬品性の良好な熱可塑性樹脂組成物とすることができない。グラフト共重合体および共重合体を配合し、混合混練するには、公知の混合混練方法によればよい。この際、混練する温度は、組成物が樹脂焼けを起こさない範囲で選択するのがよい。

【0052】粉末、ビード、フレーク、またはペレットとなったこれら共重合体の1種または2種の混合物は、一軸押出機、二軸押出機、または、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機等により、組成物とすることができる。また、場合によっては、重合を終えたこれらの共重合体の1種または2種のものを未乾燥のまま混合し、析出し、洗浄し、乾燥して、混練する方法を採ることもできる。

【0053】本発明に係わる組成物には、樹脂としての性質を阻害しない種類および量の潤滑剤、離型剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃化剤、紫外線吸収剤、耐光性安定剤、耐熱性安定剤、充填剤等の各種樹脂添加剤を、適宜組み合わせる添加することができる。本発明に係わる組成物は、射出成形法、押出成形法、プレス成形法等の各種加工方法によって、成形品とし、優れた外観、耐薬品性、加工性および耐衝撃性が要求される用途に使用することができる。

【0054】

【実施例】下記の実施例及び比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものであるが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。以下の各実施例及び比較例において、耐衝撃性スチレン系樹脂の物性は、次の方法によって測定した。

【0055】(1) アイゾット衝撃強度

20 JIS K7110に従って測定した。

(2) メルトフローレート

JIS K7210に従って220℃、10kgの条件で測定し、10分間の流出g数で表示した。

【0056】(3) 引張強度

JIS K7113に従って測定した。

(4) VICAT軟化点

JIS K7206に従って測定した。

(5) ラテックスの平均粒子径

ラテックスの平均粒子径は、米国コールター社製「N4S」によって、測定した。

【0057】(6) 外観

押出し成形試験片(厚さ0.6mm、巾55mm、長さ300mm)の表面外観を、下記のように目視判定した。

○ : 光沢の低下、またはくもりが認められない

△ : 光沢の低下、またはくもりが若干認められる

× : 光沢の低下、またはくもりがかなり認められる

【0058】(7) 耐薬品性

プレス成形試験片(厚さ2mm、巾35mm、長さ230mm)をベンディングフォーム法によって、フロン141bに対する亀裂発生の臨界歪値を温度23℃で測定し、下記の様に判定した。

◎ : 臨界歪値0.8%超過

○ : 臨界歪値0.8~0.6%

× : 臨界歪値0.6%未満

【0059】[製造例]

1、グラフト共重合体(A)の製造

A-1

(1) 共役ジェン系ゴムの製造

50 5LのSUS製オートクレーブに脱イオン水150部、

高級脂肪酸石鹼（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）4.0部、水酸化ナトリウム0.075部を仕込み、窒素置換後68℃に昇温した。1,3-ブタジエン（BD）90部、スチレン10部とn-ドデシルメルカプタン0.3部より成る単量体混合物のうち20%を仕込んだ後、過硫酸カリウム0.135部を添加した。約数分で発熱が起り、重合の開始が確認された。過硫酸カリウムを添加後、1時間後から単量体混合物の80%の連続仕込みを開始、6時間の時点で終了した。単量体混合物添加終了後、温度を80℃まで上げ、さらに1時間重合を進めた。固形分濃度39.5%、平均粒径0.08μm、ゲル95.0%であった。

【0060】（2）グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部及び脱イオン水346部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン73.3部、アクリロニトリル48.9部、過硫酸カリウム0.39部、不均化ロジン酸カリウム石鹼2.4部、水酸化カリウム0.45部、脱イオン水41部を3時間30分かけて添加した。また途中、単量体等を添加し始めてから30分後に、テルビノレン0.31部を添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤として、フェノール系酸化防止剤（旭電化（株）製 A O-40）2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0061】A-2

（1）共役ジエン系ゴムの製造

A-1（1）と同様にして行なった。

（2）グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.25μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部及び脱イオン水451部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン111.4部、アクリロニトリル74.3部、過硫酸カリウム0.59部、テルビノレン0.46部、不均化ロジン酸カリウム石鹼3.7部、水酸化カリウム0.45部、脱イオン水41部を、5時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて

【0062】A-3

（1）共役ジエン系ゴムの製造

A-1（1）と同様にして行なった。

（2）グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.26μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部及び脱イオン水291部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン47.1部、アクリロニトリル31.4部、過硫酸カリウム0.16部、不均化ロジン酸カリウム石鹼1.57部、水酸化カリウム0.34部、脱イオン水34部を、2時間45分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0063】A-4

（1）共役ジエン系ゴムの製造

A-1（1）と同様にして行なった。

（2）グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部、及び脱イオン水218部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で、水14部に溶解させたピロリン酸ナトリウム0.43部、デキストロース0.11部及び硫酸第一鉄0.004部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン25.7部、アクリロニトリル17.1部、テルビノレン0.11部及びクメンハイドロパーオキサイド0.21部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.9部、水酸化カリウム0.16部、脱イオン水14部を1時間20分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに、A-1にて用いたと同じ老化防止剤5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0064】A-5

（1）共役ジエン系ゴムの製造

A-1（1）と同様にして行なった。

（2）グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを、リン酸を用いて0.24μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部及び脱イオン水361部を仕込み、74℃に昇温した。74℃に達した時点で、44.6部の脱イオン水に溶解した過硫酸カリウム0.59部を添加すると同時に、スチレン130部、アクリ

ロニトリル55、7部、テルビノレン0.55部の単量体混合物を4時間30分かけて添加した。途中、単量体混合物の添加開始から30分後に0.38部の水酸化カリウムを、1時間後と2時間30分後に27.6部の脱イオン水に溶解させた2.0部の高級脂肪酸石鹼（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）を添加した。単量体混合物添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤4部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0065】A-6

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部及び脱イオン水712部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン540部、アクリロニトリル360部、過硫酸カリウム2.88部、テルビノレン2.25部、不均化ロジン酸カリウム石鹼18部、水酸化カリウム3.33部、脱イオン水199部を7時間30分かけて添加した。添加終了後、更に30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0066】A-7

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大させたものを、固形分として100部及び脱イオン水10部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン6.7部、アクリロニトリル4.4部、過硫酸カリウム0.1部、テルビノレン0.05部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.2部、水酸化カリウム0.04部、脱イオン水12部を1時間かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

リロニトリル4.4部、過硫酸カリウム0.1部、テルビノレン0.05部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.2部、水酸化カリウム0.04部、脱イオン水12部を1時間かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0067】A-8

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1(2)の、共役ジエン系ゴムラテックスをそのまま用いた他は、A-1(2)と同様にして行なった。

【0068】A-9

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1(2)の、共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.80μmに粒径肥大させた以外は、A-1(2)と同様にして行なった。

【0069】A-10

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1(2)の、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、A-1(2)と同様にして行なった。

スチレン 110部

30 アクリロニトリル 12部

【0070】A-11

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1(2)の、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、A-1(2)と同様にして行なった。

スチレン 36.7部

アクリロニトリル 85.5部

以上まとめた結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

表1 グラフト共重合体A

	ジエン系 ゴム質 重合体分率	重量平均 粒子径 (μm)	単量体組成
A-1	0.45	0.30	St/AN=60/40
A-2	0.35	0.25	St/AN=60/40
A-3	0.55	0.26	St/AN=60/40
A-4	0.70	0.30	St/AN=60/40
A-5	0.35	0.24	St/AN=70/30
A-6	0.10	0.30	St/AN=60/40
A-7	0.90	0.30	St/AN=60/40
A-8	0.45	0.08	St/AN=60/40
A-9	0.45	0.80	St/AN=60/40
A-10	0.45	0.30	St/AN=90/10
A-11	0.45	0.30	St/AN=30/70

St=スチレン、AN=アクリロニトリル

【0072】2 グラフト共重合体(B)の製造

2-1 アクリル系ゴム質重合体B1の製造方法

B1-1

5Lのガラス製フラスコに水151部、高級脂肪酸石鹸(炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩)0.01部、 β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1部、炭酸水素ナトリウム1部を仕込み、窒素気流下75℃に昇温した。75℃になった時点で過硫酸カリウム0.07部を添加した後、5分して、アクリル酸ブチルエステル(BA)100部、メタクリル酸アリル(AMA)0.2部より成る単量体混合物のうち4部を仕込んだ。約数分で発熱が起こり、重合の開始が確認された。最初の単量体混合物の仕込後20分で、残りの単量体、過硫酸カリウム0.08部及び不均化ロジン酸石鹸1部の連続添加を開始、3時間20分の時点でその添加を終了した。単量体混合物添加終了後80℃へ昇温し、さらに1時間同一温度にて重合を進めた。固形分濃度39.3重量%、平均粒径0.202 μm であった。

【0073】B1-2

B1-1において、AMAを0.01部に変更した他 *

*は、B1-1と同様にして行なった。固形分濃度38.9%、平均粒径0.20 μm であった。

【0074】B1-3

B1-1において、AMAを0部に変更した他は、B1-1と同様にして行なった。固形分濃度39.0%、平均粒径0.210 μm であった。

【0075】B1-4

B1-1において、AMAを5部に変更した他は、B1-1と同様にして行なった。固形分濃度39.5%、平均粒径0.204 μm であった。

【0076】B1-5

B1-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他はB1-1と同様にして行なった。

BA 50部
St 50部
AMA 0.2部

固形分濃度39.2%、平均粒径0.195 μm であった。以上まとめた結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

表2 アクリル系ゴム質重合体

	組 成 (部)
B1-1	BA=100、AMA=0.20
B1-2	BA=100、AMA=0.01
B1-3	BA=100
B1-4	BA=100、AMA=5.0
B1-5	BA/St=50/50、AMA=0.20

BA=アクリル酸ブチル、St=スチレン、AMA=メタクリル酸アリル

【0078】2-2 グラフト共重合体B2の製造方法 B2-1

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1.6部及び脱イオン水371部（ラテックスの水分含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で水50部に溶解したピロリン酸ナトリウム2.2部、デキストロース0.55部及び硫酸第一鉄0.022部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン143部、アクリロニトリル77部、t-ドデシルメルカプタン0.44部及びターシャリブチルハイドロパーオキサイド1.1部、不均化ロジン酸カリウム石鹼3.95部、脱イオン水70.9部を3時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0079】B2-2

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-2を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

B2-3

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-3を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0080】B2-4

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-4を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

B2-5

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-5を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0081】B2-6

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1.6部及び脱イオン水367部（ラテックスの水分含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で水50部に溶解したピロリン酸ナトリウム1.5部、デキストロース0.38部及び硫酸第一鉄0.015部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン97.5部、アクリロニトリル52.5部、t-ドデシルメルカプタン0.3部及びターシャリブチルハイドロパーオキサイド0.75部、不均化ロジン酸カリウム石鹼2.7部、脱イオン水48.3部を3時間かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色

粉末状の樹脂組成物を得た。

【0082】B2-7

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1.6部及び脱イオン水365部（ラテックスの水分含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で水50部に溶解したピロリン酸ナトリウム1部、デキストロース0.25部及び硫酸第一鉄0.01部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン65部、アクリロニトリル35部、t-ドデシルメルカプタン0.2部及びターシャリブチルハイドロパーオキサイド0.5部、不均化ロジン酸カリウム石鹼1.8部、脱イオン水32.2部を2時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0083】B2-8

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1.6部及び脱イオン水404部（ラテックスの水分含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で水50部に溶解したピロリン酸ナトリウム9部、デキストロース2.25部及び硫酸第一鉄0.09部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン585部、アクリロニトリル315部、t-ドデシルメルカプタン1.8部及びターシャリブチルハイドロパーオキサイド4.5部、不均化ロジン酸カリウム石鹼16.2部、脱イオン水290部を8時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0084】B2-9

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記アクリル系ゴム質重合体ラテックスB1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1.6部及び脱イオン水361部（ラテックスの水分含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で水50部に溶解したピロリン酸ナトリウム0.1部、デキストロース0.025部及び硫酸第一鉄0.001部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン7.2部、アクリロニトリル3.9部、t-ドデシルメルカプタン0.02部及びターシャリブチルハイド

23

ロパーオキサイド0.055部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.20部、脱イオン水3.6部を30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスにA-1にて用いたと同じ老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0085】B2-10

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様に行なった。

*

表3 グラフト共重合体B

	7798系共重合体種類	7798系共重合体重量(部)	単量体重量(部)	単量体組成	式(3)に基づく値(%)
B2-1	B1-1	100	220	St/AN=65/35	28.0
B2-2	B1-2	100	220	St/AN=65/35	11.0
B2-3	B1-3	100	220	St/AN=65/35	1.0
B2-4	B1-4	100	220	St/AN=65/35	34.0
B2-5	B1-5	100	220	St/AN=65/35	38.0
B2-6	B1-1	100	150	St/AN=65/35	24.0
B2-7	B1-1	100	100	St/AN=65/35	19.0
B2-8	B1-1	100	900	St/AN=65/35	67.0
B2-9	B1-1	100	11	St/AN=65/35	4.0
B2-10	B1-1	100	220	St/AN=90/10	29.0
B2-11	B1-1	100	220	St/AN=30/70	27.0

St=スチレン、AN=アクリロニトリル

【0088】3 共重合体Cの製造方法

C-1

加熱冷却装置、湾曲タービン型攪拌装置、温度計、原料※

アクリロニトリル 45部

スチレン 10部

テルベン混合物 0.657部

ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.02部

アクリル酸・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体 0.03部

臭化ナトリウム 0.4部

脱イオン水 70部

【0089】攪拌しながら重合槽内温度を106℃に昇温し、少量のスチレンに溶解した1-tert-アゾ-1-シアノシクロヘキサン0.15部を添加し、同温度で重合反応を開始した。重合を開始してから直ちに、スチレン36部を一定の速度で4時間30分の間連続添加をする

* スチレン

198部

アクリロニトリル 22部

【0086】B2-11

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様に行なった。

スチレン 66部

アクリロニトリル 154部

以上まとめた結果を表3に示す。

【0087】

【表3】

30※ 助剤添加装置を備えたステンレス製オートクレーブに、次に示す原料助剤を仕込み、重合系内を窒素ガスで置換した。

った。このストリッピングを終えた懸濁系を降温冷却し、濾別、水洗、乾燥して、ビーズ状の共重合体を得た。共重合体のアクリロニトリル含量%(AN%)は、39.9%であった。

【0090】C-2

市販のスチレン-アクリロニトリル共重合体(三菱化学株式会社製 商品名SAN-C (AN%=27%))を用いた。

【0091】C-3

C-1においてオートクレーブ内に仕込むスチレンを3部、アクリロニトリルを70部、テルベン混合物を0.

6部とし、連続添加のスチレンを27部とした他は、C-1と同様に行なった。共重合体のAN%は、69.9%であった。以上まとめた結果を表4に示す。

【0092】

【表4】

表4 共重合体C

	アクリロニトリル含量 (%)
C-1	39.9
C-2	27.0
C-3	69.9

【0093】実施例1～8

上記グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び共重合体Cを表5に記載した割合で混合し、パンバリーミキサーで混練、ペレット化した。このペレットを用い、射出成形機によって物性測定用及び耐フロン性測定用のテストピースを、押出し成形機によって外観評価用試験片を作製した。結果を表5に示す。

【0094】

【表5】

実施例	組成物						評価							
	グラフト 共重合体 A	配合量 (%)	グラフト 共重合体 B	配合量 (%)	共重合体 C	配合量 (%)	式(1) に基づく値	式(2)又 は(1)に 基づく値	アイゾット 衝撃強度 (kg-cm/cm)	引張り 強度 (g/10分)	VICAT (℃)	外観	耐腐食性	
実施例1	A-1	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	4.5	470	100	○	◎
実施例2	A-2	38.6	B2-1	28.8	C-1	32.6	0.6	0.225	28	4.0	475	100	○	◎
実施例3	A-3	24.5	B2-1	28.8	C-1	46.7	0.6	0.225	32	5.5	440	100	○	◎
実施例4	A-4	18.3	B2-1	28.8	C-1	51.9	0.6	0.225	22	8.5	450	99	○	◎
実施例5	A-5	38.6	B2-1	28.8	C-2	32.6	0.6	0.225	25	6.0	460	100	○	○
実施例6	A-1	30.0	B2-2	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	4.0	440	100	○	◎
実施例7	A-3	24.5	B2-6	22.5	C-1	53.0	0.6	0.225	30	6.0	430	101	○	◎
実施例8	A-3	24.5	B2-7	18.0	C-1	57.5	0.6	0.225	17	5.5	435	100	○	◎

【0095】比較例1～15

上記グラフト共重合体A、グラフト重合体B及び共重合体Cを表6に記載した割合で混合し、パンバリーミキサーで混練、ペレット化した。このペレットを用い、射出成形機によって物性測定用及び耐フロン性測定用のテストピースを、押出し成形機によって外観評価用試験片を作製した。結果を表6に示す。

【0096】

【表6】

表6

	組成物						評価							
	グラフト 共重合体 A	配合量 (%)	グラフト 共重合体 B	配合量 (%)	共重合体 C	配合量 (%)	式(1) に 基づく値	式(2)又 は(4) に 基づく値	アイソット 衝撃強度 (kg-cm/cm)	1/10分 (g/10分)	引張り 強度 (kg/cm ²)	VICAT (°C)	外観 状態	耐薬品性
比較例1	A-6	78.0	B2-1	18.6	C-1	3.4	0.6	0.13	50	2.0	470	100	×	×
比較例2	A-7	15.0	B2-1	28.8	C-1	58.2	0.6	0.225	10	7.0	440	97	×	◎
比較例3	A-8	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	5	4.0	460	100	×	○
比較例4	A-9	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	13	4.8	430	97	×	○
比較例5	A-10	30.0	B2-1	28.8	C-1	44.2	0.6	0.225	25	6.0	450	97	△	×
比較例6	A-11	30.0	B2-1	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	3.0	490	101	×	◎
比較例7	A-1	30.0	B2-3	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	35	3.5	430	100	×	◎
比較例8	A-1	30.0	B2-4	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	20	6.5	480	101	○	×
比較例9	A-1	30.0	B2-5	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	28	4.5	460	98	○	×
比較例10	A-3	21.4	B2-8	78.6	C-1	0.0	0.6	0.186	35	5.0	455	101	×	○
比較例11	A-3	24.5	B2-9	10.0	C-1	65.5	0.6	0.225	15	5.5	440	100	×	◎
比較例12	A-1	30.0	B2-10	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	25	6.0	450	97	○	×
比較例13	A-1	30.0	B2-11	28.8	C-1	41.2	0.6	0.225	30	3.0	490	101	×	◎
比較例14	A-1	30.0	B2-1	28.8	C-3	41.2	0.6	0.225	26	2.5	490	101	×	◎
比較例15	A-1	5.0	B2-1	64.8	C-1	30.2	0.1	0.225	14	9.5	450	97	×	◎
比較例16	A-1	50.0	-	-	C-1	50.0	1.0	0.225	32	4.0	460	98	○	×
比較例17	A-1	5.3	B2-1	5.1	C-1	88.6	0.6	0.004	5	25.0	420	95	○	×

【0097】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて得

た成形体は、衝撃強度と加工性のバランス、耐薬品性及び外観が優れる。

THIS PAGE BLANK (USP:0)